



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201910093

中图分类号 X703

文献标识码 A

郭进, 水远敏, 万佩佩, 等. 微电场-零价铁-UBF 提高有机硫对位酯生产废水同步产甲烷反硝化效能[J]. 环境工程学报, 2020, 14(8): 2186-2192.

GUO Jin, SHUI Yuanmin, WAN Peipei, et al. Enhanced SMD process in treating organic sulfur compounds and para-ester manufacturing wastewater by micro-electric field-ZVI-UBF[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(8): 2186-2192.

微电场-零价铁-UBF 提高有机硫对位酯生产废水同步产甲烷反硝化效能

郭进¹, 水远敏², 万佩佩², 李伟成³, 高迎新³, 戚伟康^{4,*}

1. 华航环境发展有限公司, 北京 100071

2. 达斯玛环境科技股份有限公司, 北京 100089

3. 中国科学院生态环境研究中心, 环境水质学国家重点实验室, 北京 100085

4. 北京工业大学, 城镇污水深度处理与资源化利用技术国家工程实验室, 北京 100124

第一作者: 郭进(1982—), 女, 硕士, 工程师。研究方向: 水污染控制。E-mail: piero98@sohu.com

*通信作者: 戚伟康(1987—), 男, 博士, 副教授。研究方向: 水污染控制。E-mail: qiweikang10@163.com

摘要 有机硫化合物对位酯生产废水具有 COD 高、含硫酸盐和有机硫高以及碳硫比低的特点, 针对单一厌氧反应器在处理废水时只能在较低 COD 容积负荷(OLR)下运行的问题, 在提高有机硫对位酯生产废水产甲烷反硝化效能的基础上, 采用微电场-零价铁联合方式处理该类废水。实验结果表明: OLR(以 COD 计)为 $6.67 \text{ g} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$, 进水 COD 为 $20\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 复合床的 COD 去除率为 70%, 产甲烷率为 $1.41 \text{ L} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$, 反硝化率为 87%, 对位酯降解率为 74%; 在 $\text{COD}/\text{TSO}_4^{2-}$ (总硫酸盐)为 1.57 时, COD 去除率、产甲烷率和反硝化率可分别能稳定在 60%、 $1.18 \text{ L} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ 和 79%; 在 $\text{COD}/\text{TSO}_4^{2-}$ 为 0.88 时, 产甲烷菌受到中等程度的抑制; 当 $\text{COD}/\text{TSO}_4^{2-}$ 恢复为 1.57 时, 厌氧系统在 7 d 后恢复, 说明联合系统有很强的恢复能力。综合上述结果, 与单一的 UBF 处理相比, 采用微电场-零价铁能显著提高 UBF 的运行负荷和同步产甲烷反硝化能力, 同时也能使反应器承受更低的碳硫比。
关键词 微电场-零价铁-UBF; 有机硫化合物; 对位酯生产废水; $\text{COD}/\text{TSO}_4^{2-}$; 同步产甲烷反硝化

活性染料具有颜色鲜艳、均染性好、应用简便、染色牢度高、价格低廉等特点, 是我国染料工业中第 2 大类染料品种^[1]。对位脂(对氨基苯基-β-羟乙基砷硫酸)含有重氮化组分的氨基和能发生化学反应生成染料-纤维共价键的反应性基团, 能大大提高染料的利用率, 所以成为活性染料最重要的中间体, 市场需求更为庞大^[1-2]。目前国内对位酯产量约为 $1.6 \times 10^5 \sim 1.8 \times 10^5 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ 。但是生产 1 t 对位脂要产生 30 t 的废水, 同时这些废水 COD 浓度高, 可生化性差^[3], 因此, 高效处理对位酯生产废水具有很重要的实际意义。已有研究^[3-4]表明, 采用 Fenton-水解酸化-好氧组合工艺和铁碳电解-Fenton-光催化联合工艺, 能去除大部分的 COD; 但是 Fenton 反应作为预处理, 过氧化氢和酸

收稿日期: 2019-10-19; 录用日期: 2020-02-17

基金项目: 北京市自然科学基金资助项目(8194056); 城市生活污水资源化利用技术国家地方联合工程实验室(苏州科技大学)开放课题(2018KF04)

碱试剂消耗成本太高。在工程实践中, 处理高浓度难降解有机废水时, 使用厌氧工艺作为前端处理工艺, 具有沼气可回收利用、可提高废水的生化性及可降低运行成本等特点。由于对位酯生产废水含有大量的硫酸盐(COD/SO₄²⁻为 3.58), 同时对位酯属于有机硫化物, 其含有磺酰基和硫酸盐基团, 容易水解(结构式见图 1), 因此, 也间接地增加了进水硫酸盐的负荷, 使 COD/TSO₄²⁻(总硫酸盐)降至 2.4。有研究^[5]表明, 在进水 COD/SO₄²⁻>3.3(碳硫比>10)时, 产甲烷菌不会受硫酸盐被还原时所产生的硫化物的抑制, 这也是厌氧工艺在工程应用的基本条件。已有研究^[6]采用单一的厌氧复合床处理该废水, 只能运行到 COD 至 15 000 mg·L⁻¹, 对应 COD 容积负荷为 5.0 g·(L·d)⁻¹, 如进一步提高 COD 至 20 000 mg·L⁻¹, 产甲烷和反硝化能力完全丧失。本研究利用微电场-零价铁, 来提高 UBF 处理高硫酸盐和高有机硫废水中的运行负荷及同步产甲烷和反硝化的能力。结果表明, 同步产甲烷反硝化过程具有一定的经济可行性, 能为后续的确态氮去除工艺减轻负担。

1 实验部分

1.1 实验装置

微电场-零价铁-UBF 实验装置及工艺流程如图 2 所示。其中, 复合床有效容积为 6 L, 材料为聚氯乙烯, 内径和外径分别为 100 mm 和 140 mm, 高为 80 mm。复合床下部是厌氧污泥区, 污泥区上部安装有弹性填料。中部是铁区, 填充的是铁刨花, 电源阳极通过多个铜线和中部铁区相连, 以多孔不锈钢盘作为阴极放在铁区和弹性填料中间。在工程上, 补充铁粉的途径有 2 种: 第 1 种方式是将铁粉和污泥混合, 由潜污泵从厌氧罐底粉和罐内污泥充分混合; 第 2 种方式是通过顶部的三相分离器投加, 同时打开内循环泵, 使铁粉和罐内污泥充分混合。为防止铁区与阴极直接接触引起的短路, 不锈钢盘上部安装有塑料托盘和 PVC 球, 起绝缘作用。本研究采用的是复合床的设计, 弹性填料起截流污泥的作用, 因此, 厌氧污泥不会黏附在钢盘上。产生的沼气经过反应器上部的三相分离器, 通过洗气瓶里面的 3 mol·L⁻¹ 氢氧化钠吸收 H₂S 和 CO₂, 然后再经过装有碱石灰的干燥管以吸收水蒸气, 最后使用湿式流量计进行测量。废水经蠕动泵依次进入反应区、铁区、复合床底部, 从而实现微电场-零价铁-UBF 耦合过程。在整个反应期, 利用恒温循环水浴箱控制复合床水温在 35 ℃ 左右。回流蠕动泵回流比控制在 400% 左右。

1.2 污水及其来源

实验进水为山东某化工厂 2018 年 1 月对位酯生产车间的出水。原水 pH 在 7.0 左右, COD 约为 35 000 mg·L⁻¹。原水硫酸盐约为 9 770 mg·L⁻¹, COD/SO₄²⁻约为 3.58, 有机硫约为 4 788 mg·L⁻¹(按硫酸盐计), 所以加上有机硫水解产生的硫酸盐, 原水 COD/TSO₄²⁻可降低至 2.4。同时, 检测到原水中

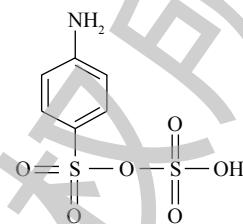


图 1 对位酯的化学结构式
Fig. 1 Chemical structure of para-ester

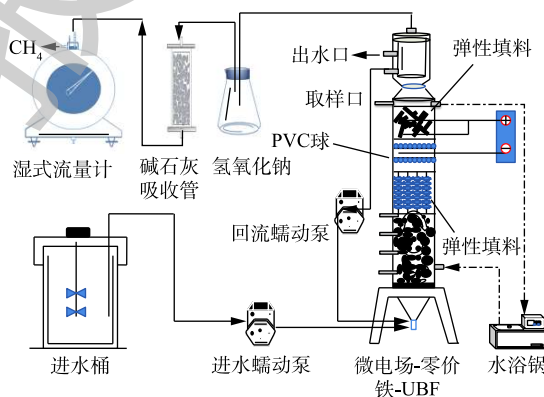


图 2 微电场-零价铁-UBF 实验工艺流程
Fig. 2 Schematic diagram of the Micro-electric field-zero-valent-iron (ZVI)-UBF

硝态氮的含量约为 $77 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在实验中, 进水硫酸盐浓度的变化是通过人工投加 Na_2SO_4 (分析纯) 的方式来调节的。进水碱度按 1.0 g COD 投加 0.3 g NaHCO_3 (工业级) 的比例调节。厌氧反应器种泥的接种体积为 3 L , 种泥来自厂区附近工业园区污水处理厂的絮状干泥(含水率为 80%), VSS 约为 $20.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。不同阶段废水水质学参数及 COD 容积负荷见表 1。

表 1 微电场-零价铁-UFB 各个运行阶段的废水成分及 COD 容积负荷

Table 1 Water quality parameters and COD volume load of wastewater in micro-electric field-ZVI-UBF at different stages

阶段	时间/d	COD/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	对位酯/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	硫酸盐/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	有机硫(以 SO_4^{2-} 计)/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	硝态氮/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	OLR/ ($\text{g}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$)
I	1~30	500	100	223	68.4	1.1	0.167
I	31~45	2 000	400	558	273.6	4.4	0.668
I	46~60	5 000	1 000	1 395	684	11	1.67
I	61~75	10 000	2 000	2 790	1 368	22	3.34
I	76~90	15 000	3 000	4 185	2 052	33	5.01
I	91~105	20 000	4 000	5 580	2 736	44	6.68
II	106~125	20 000	4 000	10 000	2 736	44	5.01
III	126~140	20 000	4 000	20 000	2 736	44	5.01
IV	141~160	20 000	4 000	10 000	2 736	44	5.01

1.3 实验步骤

为期 160 d 的实验分 4 个阶段运行, 阶段划分见表 1。在运行过程中, 微电场的电压设为 0.5 V 。前 30 d, 污泥驯化完成后, 向复合床投加铁刨花 100 g 。因为运行过程中铁刨花不断被消耗, 故每隔 30 d 补充 50 g 。进水 COD 用去离子水来稀释成要求的 COD(见表 1)。在整个实验过程中, 每天进水为 2 L , HRT 为 3 d 。在第 I 阶段, 通过逐步提高进水 COD 来提高容积负荷, 考察复合床的运行情况。第 II 阶段, 加入 $4 420 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸盐, 使 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 降低至 $2(\text{COD}/\text{TSO}_4^{2-}=1.57)$, 继续考察降低碳硫比对复合床产甲烷量的影响。第 III 阶段, 继续加入 $10 000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸盐, 使 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 降低至 $1(\text{COD}/\text{TSO}_4^{2-}=0.88)$ 。第 IV 阶段, $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 恢复至第 II 阶段, 考察复合床系统恢复能力。

1.4 分析方法

COD、pH、VFA(以乙酸计)、硫化物、总硫和有机硫含量的测定均参考文献中的方法^[6]。产生的甲烷体积由湿式流量计(LML-1型, 青岛科迅电子有限公司)来计量。硫酸盐和硝态氮含量的测定均采用离子色谱法(戴安离子色谱仪 DIONEX, ICS-2100)。对位酯含量的测定采用反向离子抑制色谱法。具体色谱分析条件如下: 色谱柱为 Agilent 公司的 Zorbax Extend-C18 ($150 \text{ mm}\times 4.6 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$); 柱温设为室温; 流动相水与甲醇的体积比为 $38:62$; pH 调整为 3.5 ; 进样量为 $20 \mu\text{L}$; 流速为 $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 检测波长为 254 nm ^[7]。在对位脂浓度为 $1\sim 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时建立标准曲线 ($R^2=0.999$)。

2 结果与讨论

2.1 提高容积负荷对复合床同步产甲烷反硝化能力的影响(阶段 I)

在第 I 阶段(1~105 d), 运行参数见表 1。这个阶段 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 为 $3.58(\text{COD}/\text{TSO}_4^{2-}$ 为 $2.4)$ 左右, 通过提高进水 COD 的方式来逐步提高 OLR(图 3)。前 30 d 是污泥驯化阶段, 所以进水 COD 为 $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (OLR 为 $0.167 \text{ g}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$)。可以看出, 在初始 COD 为 $2 000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, OLR 为 $0.67 \text{ g}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$ 的条件下, COD 的去除率高达 82% , 产甲烷率为 $0.18 \text{ L}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$ 。逐步提高进水 COD 至 $15 000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (OLR 为 $5.0 \text{ g}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$), COD 的去除率亦达 74% , 产甲烷率为 $1.23 \text{ L}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$, 对位脂的去除率为 83% (图 3 和

图 4)。此时进水硝态氮约为 $33 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，出水硝态氮为 $3.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，反硝化率为 90.3% (图 5)。进水 COD 提高至 $20000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (OLR 为 $6.67 \text{ g}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$) 时，虽然 $\text{COD}/\text{TSO}_4^{2-}$ 只有 2.4 左右(远低于 3.3)，但 COD 的去除率仍能高达 70% ，产甲烷率依然能达到 $1.41 \text{ L}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$ ，对位酯的去除率为 74% (图 4)，反硝化率为 87% (图 5)。在采用单一的 UBF 来处理对位酯生产废水的研究^[6]中，系统中进水 COD 最高为 $15000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，即 OLR 为 $5.0 \text{ g}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$ 。当进水 COD 升高至 $20000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，硫酸根的浓度为 $5583 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，有机硫为 $2286 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，复合床系统很快受到严重抑制，甲烷产气很快停止，反硝化能力丧失，出水 pH 降至 6.0。零价铁的加入明显提高了厌氧复合床在高 COD 运行负荷下产甲烷和反硝化的能力。零价铁能大幅提高厌氧反应器的处理效果是由多方面原因的协同作用造成的。零价铁

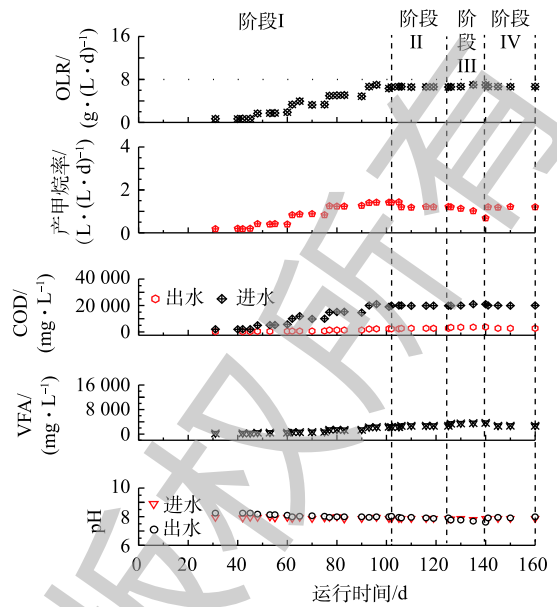


图 3 电场-零价铁-UBF 在 160 d 的连续运行结果

Fig. 3 Performance of micro-electric field-zero-valent-iron-UBF during continuous operation within 160 d

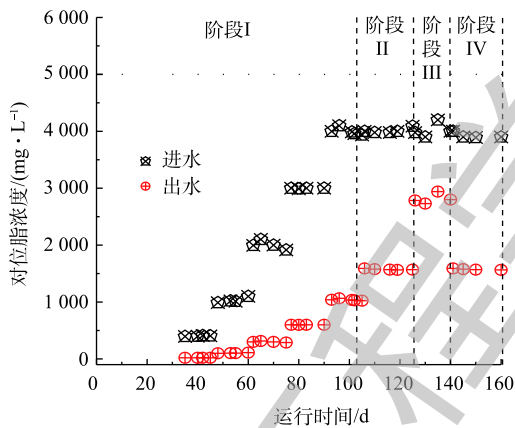


图 4 UBF 运行中对位酯进出水浓度

Fig. 4 Influent and effluent of para-ester concentration during UBF continuous operation

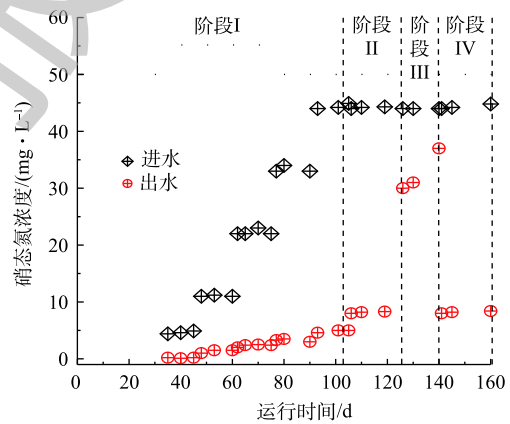


图 5 UBF 运行中进出水硝态氮的浓度

Fig. 5 Influent and effluent of nitrate concentration during UBF continuous operation

能显著降低厌氧反应器内的氧化还原电位，中和有机酸，促进厌氧还原氛围，从而有助于厌氧微生物的生长^[8]。最近的一组对比研究表明，零价铁不仅使厌氧古菌的丰度大幅提高，也增加了厌氧反应器中微生物的多样性^[9]。此外，阴极产生的 H_2 能作为产甲烷菌、硫酸盐还原菌和硝酸盐还原菌的电子供体^[10]。这些都为提高产甲烷和反硝化的能力提供了基础。加入的零价铁在厌氧消化环境中还能缓慢产生 Fe^{2+} ，而 Fe^{2+} 能有效压缩胶体污泥的双电层，降低 Zeta 电位，进而促进污泥颗粒化^[11]。同时，铁作为还原剂也能直接作用于某些污染物，所产生的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体也能沉淀污染物^[12]。有研究^[13]表明，采用零价铁强化厌氧工艺处理垃圾渗透液，COD 的去除率达 65.1% ，而未加铁体系的 COD 去除率只有 48.2% 。微电场的作用一方面是能刺激微生物的代谢，另一方面是能强化零价铁的表面反应，有效解决零价铁床的板结和钝化^[14]。最近的研究^[15]表明，微电场-零价铁强化 UASB 能显著提高处理 3,4,5-三甲氧基苯甲醛生产废水能力。本研究采用复合床

设计, 安装的弹性填料能拦截大部分的污泥, 可避免零价铁床层被覆盖而导致的零价铁失活。

2.2 COD/TSO₄²⁻浓度对复合床同步产甲烷反硝化能力的影响(阶段II~阶段IV)

在第II阶段(106~125 d), 保持进水COD 20 000 mg·L⁻¹不变(即COD容积负荷不变), 加入4 420 mg·L⁻¹硫酸盐, 使COD/SO₄²⁻降低至2(图6), 此时COD/TSO₄²⁻降低至1.57, 产生的硫化物(以S-SO₄²⁻计)为1 000 mg·L⁻¹(图7)。但这个体系中COD的去除率依然能稳定在60%, 产甲烷率为1.21 L·(L·d)⁻¹, 反硝化率为79%(图4)。所投加的零价铁能起到去除部分硫化物的作用, 从而降低硫化物对产甲烷菌的抑制^[16]。本实验中COD/TSO₄²⁻为1.57, 这远远低于COD/SO₄²⁻>3.3(碳硫比>10)的厌氧工艺要求的极限。最近的研究^[17]表明, 在COD/SO₄²⁻为0.5时, 单一的UASB依然取得了满意的COD去除率和甲烷产率。但是, UASB所处理的是很容易生物降解的乙酸和乙醇混合废水, 不能代表典型工业废水。在第III阶段(126~140 d), 继续加入10 000 mg·L⁻¹硫酸盐, 使COD/SO₄²⁻降低至1.0(COD/TSO₄²⁻=0.88), 硫化物(以S-SO₄²⁻计)达到1 580 mg·L⁻¹, 产生的硫化物对产甲烷菌和硝酸盐还原菌产生了中等程度的抑制, 出水pH和产甲烷率持续下滑, VFA大幅提高至3 600 mg·L⁻¹(见图3), 而反硝化率只有25%(图4)。在第IV阶段, COD/SO₄²⁻恢复至第II阶段, 在7 d内, 系统产甲烷率和反硝化能力基本恢复, 说明微电场-零价铁-UASB反应器系统在产生高硫化物条件下也有很强的恢复能力。值得关注的是, 虽然一直有硫化物的产生(见图6), 但出水中的硫酸盐浓度却一直高于进水(见图5), 这是由于对位脂中的有机硫容易水解而产生额外的硫酸盐。另外, 在整个运行过程中, 出水pH一直比进水pH高(见图2), 这是因为硫酸盐还原菌在还原硫酸盐的过程中以及硝态氮在反硝化过程中会产生一定的碱度^[14, 18]导致的。

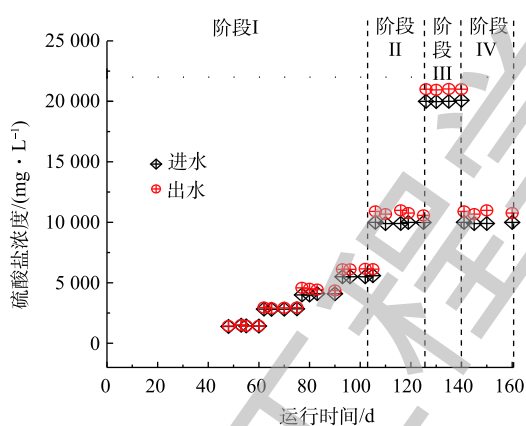


图6 UBF运行中进出水硫酸盐浓度的变化

Fig. 6 Changes in sulfate concentrations in influent and effluent during UBF continuous operation

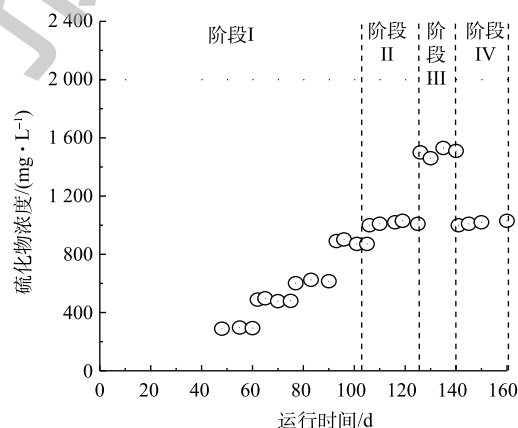


图7 UBF运行中出水硫化物的变化

Fig. 7 Change of sulfide concentration in effluent during UBF continuous operation

3 结论

1) 实验结果表明, 在原水COD/SO₄²⁻约为3.58(COD/TSO₄²⁻低至2.4)时, 即使进水COD高达20 000 mg·L⁻¹(OLR为6.67 g·(L·d)⁻¹), 耦合复合床体系的COD去除率也能达到70%, 相应的产甲烷率达1.41 L·(L·d)⁻¹, 反硝化率达87%, 对位脂降解率达74%。

2) 第II阶段实验结果表明, 联合系统能忍受更低的碳硫比, 在COD/TSO₄²⁻低至1.57时, 系统依然能够稳定运行。

3) 第III和第IV阶段实验表明, 在COD/TSO₄²⁻降低至0.88时, 产甲烷菌受到中等程度的抑制; COD/TSO₄²⁻恢复至1.57后, 耦合复合床系统展示了很强的恢复能力, 在5 d后即恢复正常。

参 考 文 献

- [1] 田勇, 刘传玉, 胡永玲, 等. 对位酯的合成技术与生产现状[J]. *化学与粘合*, 2011, 33(1): 63-66.
- [2] 梁诚. 我国染料中间体生产现状与发展趋势[J]. *江苏化工*, 2000, 28(Z1): 5-11.
- [3] 张天永, 夏文娟, 池立峰, 等. 对位酯废水的光催化降解研究[J]. *环境工程学报*, 2008, 2(2): 185-188.
- [4] 徐颖, 陈磊, 周俊晓. Fenton氧化-生化组合工艺处理染料中间体废水[J]. *环境工程学报*, 2007, 1(4): 57-60.
- [5] VAVILIN V A, VASILIEV V B, RYTOV S V, et al. Self-oscillating coexistence of methanogens and sulphate-reducers under hydrogen sulfide inhibition and the pH-regulating effect[J]. *Bioresource Technology*, 1994, 49(2): 105-119.
- [6] 单明娥, 李志良, 李伟成, 等. 厌氧复合床处理有机硫染料中间体-对位酯生产废水[J]. *广州化工*, 2017, 45(22): 119-120.
- [7] 郑伟, 闵长春, 谭春伟. 反相离子抑制色谱法分离对位酯[J]. *化工科技*, 2002, 10(4): 34-36.
- [8] ZHANG Y B, JING Y W, QUAN X, et al. A built-in zero anaerobic reactor to enhance treatment of azo dye wastewater[J]. *Water Science and Technology*, 2011, 63(4): 741-746.
- [9] ZHANG Y B, LIU Y W, JING Y W, et al. Steady performance of a zero valent iron packed anaerobic reactor for azo dye wastewater treatment under variable influent quality[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, 24(4): 720-727.
- [10] SRILAKSHMI K, REYES S A, JIM A F. Zero valent iron as an electron-donor for methanogenesis and sulfate reduction in anaerobic sludge[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2005, 92: 810-819.
- [11] ZHANG Y B, JING Y W, QUAN X, et al. Performance of a ZVI-UASB reactor for azo dye wastewater treatment[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2011, 86(2): 199-204.
- [12] 孙国鹏, 包南, 黄理辉, 等. 外电场促进生物厌氧与铁床耦合降解活性艳蓝研究[J]. *水处理技术*, 2010, 36(12): 42-46.
- [13] 张鑫, 朱南文, 楼紫阳, 等. 垃圾渗滤液的零价铁强化厌氧处理技术[J]. *净水技术*, 2013, 32(4): 51-55.
- [14] DU PREEZ L A, ODENDAAL J P, MAREE J P, et al. Biological removal of sulphate from industrial effluents using producer gas as energy source[J]. *Environmental Technology*, 1992, 13(9): 875-882.
- [15] LI W C, NIU Q G, WU J, et al. Enhanced anaerobic performance and SMD process in treatment of sulfate and organic S-rich TMBA manufacturing wastewater by micro-electric field-zero valent iron-UASB[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 379(5): 1-8.
- [16] 刘杏, 刘志刚, 马鲁铭. 催化铁-厌氧微生物耦合技术还原硫酸根的研究[J]. *水处理技术*, 2012, 38(5): 70-73.
- [17] HU Y, JING Z Q, SUDO Y, et al. Effect of influent COD/SO₄²⁻ ratios on UASB treatment of a synthetic sulfate-containing wastewater[J]. *Chemosphere*, 2015, 130: 24-33.
- [18] 高大文, 彭永臻, 郑庆柱. SBR工艺中短程硝化反硝化的过程控制[J]. *中国给水排水*, 2002, 11(18): 13-18.
- (本文编辑: 郑晓梅, 张利田)

Enhanced SMD process in treating organic sulfur compounds and para-ester manufacturing wastewater by micro-electric field-ZVI-UBF

GUO Jin¹, SHUI Yuanmin², WAN Peipei², LI Weicheng³, GAO Yingxin³, QI Weikang^{4,*}

1. Huahang Environmental Developed Co. Ltd., Beijing 100071, China

2. Dasmart Environmental Science and Technologies Co. Ltd., Beijing 100089, China

3. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Science, Beijing 100085, China

4. National Engineering Laboratory for Advanced Municipal Wastewater Treatment and Reuse Technology, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China

*Corresponding author, E-mail: qiweikang10@163.com

Abstract Organic sulfur(s) compounds and para-ester manufacturing wastewater was characterized as high COD, rich sulfate and organic S compounds and low C/S ratio. Single anaerobic reactor treating this kind of wastewater can only run at low COD loading rate (OLR), then the micro-electric field - zero-valent-iron (ZVI) joint system was used to treat it based on the enhancing effect of methanogenesis and denitrification from organic S compounds and para-ester manufacturing wastewater. The experimental result indicated that the compound bed could remove 70% of COD, achieve $1.41 \text{ L} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ of methane production rate, 87% of denitrification efficiency and 74% para-ester degradation efficiency at COD organic load rating (OLR) up to $6.67 \text{ g} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ and influent COD of $20\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. At COD/ TSO_4^{2-} (total sulfate) of 1.57, COD removal efficiency, methane production rate and denitrification efficiency could be stabilized at 60%, $1.18 \text{ L} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ and 79%, respectively. At COD/ TSO_4^{2-} of 0.88, a moderate inhibition of methanogenesis occurred, while the anaerobic system could recover after seven days when COD/ TSO_4^{2-} was set back to 1.57 again, indicating the resilience of the joint system. This study revealed that compared with single UBF treatment, the combination micro-electric field-zero-valent-iron (ZVI) with UBF not only resulted in the significant increase of operated OLR and the ability of simultaneous methanogenesis and denitrification (SMD) of the joint system, but also tolerance to lower C/S ratio.

Keywords micro-electric field-zero-valent-iron (ZVI)-UBF; organic sulfur compound; para-ester manufacturing wastewater; COD/ TSO_4^{2-} ratio; simultaneous methanogenesis and denitrification process